

Aqueous coating compositions, a process for their preparation and method of using the same

Patent Number: US4880867

Publication date: 1989-11-14

Inventor(s): GOBEL ARMIN (DE); GRAFF KNUT (DE); MEIER HANS-ULRICH (DE); PATZSCHKE HANS-PETER (DE)

Applicant(s):: HERBERTS & CO GMBH (DE)

Requested Patent: EP0256540, A3, B1

Application Number: US19870086905 19870818

Priority Number(s): DE19863628125 19860819

IPC Classification: C08L75/00

EC Classification: C09D133/14, C09D175/04

Equivalents: AU600509, AU7724087, DE3628125, JP63051476, ZA8706118

Abstract

An aqueous coating composition is provided which comprises a film forming material based on water dilutable binders which are comprised of a mixture of (A) 90 to 40% by weight of hydroxyl group-containing polymer resin; (B) 10 to 60% by weight of polyurethane dispersion and (C) pigments; as well as optionally conventional solvents, auxiliary agents, and additives. The process for the preparation of the coating composition and a method for the application of the coating composition are also described.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 256 540
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 87111840.2

⑯ Int. Cl.4: C09D 3/49, C08G 18/08

⑭ Anmeldetag: 15.08.87

⑮ Priorität: 19.08.86 DE 3628125

⑰ Anmelder: Herberts Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Christbusch 25
D-5600 Wuppertal 2(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.02.88 Patentblatt 88/08

⑰ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

⑰ Erfinder: Göbel, Armin, Dipl.-Ing.
Osterroder-Strasse 27
D-5600 Wuppertal 2(DE)
Erfinder: Gräf, Knut, Chemie-Ing. grad.
In der Marpe 35
D-4321 Hattingen(DE)
Erfinder: Meier, Hans-Ulrich, Dr., Dipl.-Chem.
Hegel-Strasse 10
D-4300 Essen 18(DE)
Erfinder: Patzschke, Hans Peter, Dr., Chem.
Am Heckendorn 71
D-5600 Wuppertal 2(DE)

⑰ Vertreter: Türk, Gillie, Hrabal
Bruckner Strasse 20
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

⑮ Wässriges Überzugsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung.

⑯ Beschrieben wird ein wässriges Überzugsmittel, das ein filmbildendes Material auf der Basis von wasserverdünnbaren Bindemitteln enthält. Die Bindemittel enthalten ein Gemisch aus 90 bis 40 Gew.-% hydroxylgruppenhaltigem Polymerisatharz mit einer zahlenmittleren Molmasse von 10 000 bis 500 000, einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +150°C, einer Säurezahl von 0 bis 80, einer Hydroxylzahl von 60 bis 250 und einer Viskosität von 5 bis 100 Pa·s und 10 bis 60 Gew.-% Polyurethandispersion sowie Pigmente und gegebenenfalls übliche Lösemittel, Hilfs- und Zusatzstoffe. Beschrieben werden auch das Verfahren zur Herstellung des Überzugsmittels und dessen Verwendung zur Herstellung von Überzügen.

EP 0 256 540 A2

Wäßriges Überzugsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft wäßrige nichtvergängliche Überzugsmittel bzw. Beschichtungsmassen, die zum Beispiel für Decklacke brauchbar sind. Sie können als wasserlösliche Uni- oder Metallic-basecoats eingesetzt und üblicherweise mit einem wasserlöslichen oder in organischen Lösemitteln gelösten Klarlack überspritzt werden. Die Bindemittel sind als Industrielacke besonders z.B. in der Autoindustrie einsetzbar. Sie führen zur Überzügen, die neben einem guten optischen Effekt und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften störungsfrei durch elektrostatisches Verspritzen z.B. mit Hochrotations-Spritzgeräten aufgetragen werden können. Sie sind außerdem für Reparaturzwecke geeignete, da sie schon nach Härtung bei niedrigen Temperaturen, wie 80°C, zu ausgezeichneten Eigenschaften führen.

Übliche wasserlösliche Polyacrylharze haben eine vergleichsweise niedrige Molmasse und enthalten eine Reihe von hydrophilen Gruppen. Durch Zusatz von Neutralisationsmitteln entstehen Polycarbonäuresalze, die in Wasser löslich oder mit Wasser verdünnbar sind. Diese Harze müssen mit Vernetzungsmitteln wie Melaminharzen und/oder blockierten Polyisocyanaten durch erhöhte Temperaturen vernetzt werden. Diese Reaktionen laufen unter 100°C so langsam, daß die Filme bei Feuchtigkeitsbeanspruchung Haftungsverluste zum Untergrund oder Blasen an der Oberfläche zeigen.

Harze mit höherer Molmasse werden durch Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium hergestellt. Durch den Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln oder Emulgatoren entstehen Probleme in der Wasserbeständigkeit der Filme. Durch ihre leichte Koagulierbarkeit treten Schwierigkeiten bei der elektrostatischen Verspritzbarkeit auf.

In der DE-OS 28 60 661 werden wasserlösliche Bindemittelsysteme beschrieben, die Polymermikroteilchen enthalten, die in nichtwäßrigen Lösemitteln und Wasser unlöslich sind. Sie werden mit Hilfe von polymeren sterischen Dispersionsstabilisatoren durch Polymerisation in nichtwäßrigen Lösemitteln hergestellt und anschließend in das wäßrige Medium übergeführt. Diese Umwandlungsprozeß ist sehr aufwändig und störanfällig, weil durch Schwankungen im Herstellungsprozeß die Wirkung des Dispersionsstabilisators beeinträchtigt wird. In der EP-A-38127 werden diese Bindemittel zur Herstellung von Metallic-basecoats verwendet, wobei die Aluminium-Plättchen bzw. Pigmente mit Hilfe eines Melaminharzes in den Lack eingebracht werden.

In der DE-PS 27 36 542 werden Grundierungen für Metallspulen auf der Basis von Acrylatharz-Polyurethan-Dispersionen beschrieben. Spezielle Acrylatharze, die auf die Erfordernisse von Metallic-basecoats abgestimmt sind, werden nicht genannt. In der DE-OS 23 63 307 wird die Emulsionspolymerisation von Vinylmonomeren in Polyurethan-Dispersionen beschrieben. Bei den Vinylmonomeren kann es sich um Acrylatester handeln; der Einsatz von freien Carboxylgruppen enthaltenden Vinylmonomeren wird nicht genannt. Ein Hinweis auf spezielle Erfordernisse für Metallicbasecoats ist auch hier nicht zu entnehmen. Die bei der Emulsionspolymerisation erhaltenen Produkte mit hoher Molmasse werden als modifizierte Polyurethanskautschuke verwendet.

In der DE-OS 32 10 051 werden wasserlösliche Polyurethan-Dispersionen zur Herstellung von Metallicbasecoats verwendet. Sie ergeben im allgemeinen zu weiche Filme, so daß sie mit Melaminharzen vernetzt werden müssen. Dadurch wird es schwer, bei niedrigen Temperaturen, die für Reparaturen notwendig sind, noch geeignete wasserbeständige Filmeigenschaften zu bekommen. Die elektrostatische Verspritzbarkeit stößt ebenfalls auf Schwierigkeiten.

Es bestand daher die Aufgabe, ein weitgehend physikalisch trocknendes Bindemittelsystem bereitzustellen, das die vorstehenden Nachteile nicht aufweist.

Überraschenderweise wurde dieses Problem durch folgende Bindemittelkombination gelöst, die in dem erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten ist, und ein Gemisch darstellt aus

A) 90 bis 40 Gew.-% hydroxylgruppenhaltigem Polymerisatharz mit

a) einer zahlenmittleren Molmasse von 10 000 bis 500 000,

b) einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +150°C,

c) einer Säurezahl von 0 bis 80 (mgKOH pro g Festharz),

d) einer Hydroxylzahl von 60 bis 250 (mgKOH pro g Festharz) und

e) einer Viskosität von 5 bis 100 Pa·s, und

B) 10 bis 60 Gew.-% Polyurethandispersion enthalten, wobei sich die Mengenanteile von A) und B) auf den Festkörperanteil von A) und B) beziehen und ihre Summe stets 100% beträgt, sowie Pigmente und gegebenenfalls übliche Lösemittel, Hilfs- und Zusatzstoffe.

Bevorzugt werden eingesetzt
80 bis 60 Gew.-% Komponente A) und
20 bis 40 Gew.-% Komponente B).

Die Komponenten A) und B) sind bevorzugt emulgatorfrei. Die Komponente B) ist vorzugsweise eine harnstoffgruppenhaltige Polyurethandispersion. Als Komponente A) oder B) können auch Gemische der entsprechenden Harztypen eingesetzt werden.

Bevorzugt weist die Komponente A), das Polymerisatharz, des erfindungsgemäßen Überzugsmittels eine zahlenmittlere Molmasse von 40 000 bis 200 000 auf. Die zahlenmittlere Molmasse wird durch Gelpermeationschromatographie bezogen auf Polystyrol gemessen. Die obere Grenze der Molmasse liegt bevorzugt bei 2 000 000, insbesondere bei 1 000 000. Es liegen bevorzugt praktisch keine wasserlöslichen Mikrogeleitlchen vor. Die Glasübergangstemperatur liegt bevorzugt bei -15 bis +100°C und besonders bevorzugt bei +20 bis +50°C. Die Glasübergangstemperatur errechnet sich aus den Glasübergangstemperaturen der Homopolymerate.

Die Säurezahl des als Komponente A) verwendeten Polymerisatharzes liegt bei 0 bis 80 (mgKOH pro g Festharz) und insbesondere bei 5 bis 50. Die Hydroxylzahl liegt bei 60 bis 250 (umgerechnet in mgKOH pro g Festharz), insbesondere bei 80 bis 200.

Die Viskosität der Komponente A) beträgt 5 bis 100 Pa·s, insbesondere 10 bis 50 Pa·s, gemessen in 50%iger Lösung in Butoxyethanol bei 25°C.

Durch die Erfindung wird ein physikalisch trocknendes Bindemittelsystem für wäßrige Überzugsmittel bereitgestellt, das bzw. die ohne Koagulationserscheinungen elektrostatisch verspritzbar sind, wozu beispielsweise Hochrotationsglacken eingesetzt werden können. Man erhält ausgezeichnete Überzüge. Es hat sich gezeigt, daß die erhaltenen Überzüge bei forciertter Trocknung bei Temperaturen in der Größenordnung von beispielsweise 80°C eine Lagerung in Wasser überstehen, ohne daß Oberflächenstörungen und Haftungsverluste auftreten. Außerdem eignen sich die eingesetzten Polymerisatharze bzw. Polyacrylatharze hervorragend als Anreibebindemittel für Pigmente. Man erhält sowohl mit organischen als auch mit anorganischen Pigmenten Pasten mit hoher Transparenz und großer Farbtiefe. Die Pasten weisen eine gute Lagerstabilität auf. Auf diese Weise können sowohl Metallic-Basislacke als auch Uni-Lacke hergestellt werden, in denen das Anreibebindemittel zu einem integrierten Bestandteil der Grundlackformulierung wird. Dies stellt einen großen Vorteil gegenüber Dispersionen und Emulsionen dar, die sich unter anderem wegen mangelnder Scherstabilität nicht als Anreibebeharr eignen (bei der Dispergierung auf Sand- oder Perlmutt).

treten hohe Scherkräfte auf). In derartigen Fällen mußte bisher eigens für die Herstellung von getönten Metallic-Lacken oder Uni-Lacken auf spezielle Anreibebindemittel zurückgegriffen werden, die das Eigenschaftsbild der Lacke minderten. Die beim Anreiben mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharz erhaltenen Tönpasten eignen sich hervorragend zum An- und Beitäten von Metallic-Lacken.

Die erfindungsgemäß als Komponente A) eingesetzten Polymerisatharze sind bevorzugt Poly(meth)acrylatharze. Sie können ohne Verwendung von Emulgatoren, Dispersionsstabilisatoren und/oder Schutzkolloiden mit Hilfe radikalischer Katalysatoren in mit Wasser verdünnbaren organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 50 bis 160°C hergestellt werden. Es ist wesentlich, daß eine für eine Lösungspolymerisation hohe mittlere Molmasse, wie vorstehend angegeben, erreicht wird, wie es sich auch in der hohen Viskosität der Lösung zu erkennen gibt.

Eine Steigerung der Viskosität erzielt man bei Lösungspolymerisaten üblicherweise durch Reduktion der Katalysatormenge, wobei durch den hohen Lösemittelgehalt und der in den Monomeren vorhandenen Stabilisatoren die Polymerisationsausbeute unvollständig wird. Eine bessere Lösung findet sich in der Kombination von höherem Katalysatorgehalt mit Zustaz von polyungesättigten Monomeren. An ihrer Stelle können auch Monomere mit reaktiven Gruppen eingebaut werden, die während der Polymerisation untereinander reagieren, wodurch das polyungesättigte Monomere "in situ" entsteht. Durch Auswahl geeigneter Säure- und Hydroxylzahlen werden soviel hydrophile Gruppen in das Molekül eingeführt, daß es nach Neutralisation mit basischen Verbindungen mit Wasser auf einen Festkörper von 15 bis 45 Gew.-% verdünnt werden kann. Bei Einsatz eines Acrylatharzes mit einer niedrigen Säurezahl ist eine hohe Hydroxylzahl anzuwenden und umgekehrt. So kann beispielsweise mit einer Säurezahl von 20 und einer Hydroxylzahl von 150 ein wässerverdünntes Produkt hergestellt werden.

Bevorzugt besteht die Zusammensetzung des Poly(meth)acrylatharzes (Komponente A) aus
a) 0 bis 12 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% α , β -ungesättigten Carbonsäuren,
b) 10 bis 65 Gew.-%, insbesondere 15 bis 50 Gew.-% einpolymerisierbaren, hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, insbesondere ethylenisch mono-ungesättigten, hydroxylgruppenhaltigen Monomeren,
c) 0,1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% besonders bevorzugt 1,0 bis 3 Gew.-% polyungesättigten Monomeren, insbesondere ethylenisch polyungesättigten Monomeren und

d) 16 bis 90 Gew.-%, insbesondere 35 bis 85 Gew.-% ungesättigten, insbesondere ethylenisch ungesättigten Monomeren, die außer der ungesättigten Bindung keine weiteren reaktiven Gruppen tragen. Als ethylenisch ungesättigte Monomere kommen praktisch alle radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Frage, wobei jedoch die üblichen Einschränkungen für Copolymerisationen gelten, die durch das Q- und e-Schema nach Alfrey und Price, bzw. die Copolymerisationsparameter vorgegeben sind (vgl. z.B. Brandrup und Immergut, Polymer Handbook, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York (1975)).

Als α, β -ungesättigte Carbonsäuren werden Monomere der allgemeinen Formel



eingesetzt, worin

$R = -H, -COOH, -C_nH_{2n+1}$ oder $-COOC_nH_{2n+1}R' =$

$-H$, oder $-C_nH_{2n+1}'$

$n = 1$ bis 6

bedeuten.

Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäuremonoalkylester, Itaconsäure-monoalkylester. Bevorzugt sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Unter einpolymerisierbaren, hydroxylgruppenhaltigen Monomeren werden solche verstanden, die außer einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppe noch mindestens eine Hydroxylgruppe an einem C₂ bis C₆ Kohlenstoffgerüst enthalten. Es sind hauptsächlich ungesättigte Verestungsprodukte der allgemeinen Formel



woin zu den oben angegebenen Bedeutungen noch $R' = -R'$ oder $-COOC_nH_{2n+1}$, $R'' =$ eine lineare oder verzweigte C₁₋₆-Alkylgruppe mit 1 bis 3 OH-Gruppen, und $X = -COO-$, $-CONH-$, $-CH_2O-$ oder $-O-$ kommen.

Besonders geeignet sind (Meth)acrylsäure-hydroxylalkylester wie β -Hydroxyethylacrylat, β -Hydroxypropylmethacrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Propylenglykolmonoacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, Pentaerythrit-monomethacrylat, Polypropylenglykol-monoacrylat oder auch Fumarsäure-dihydroxylalkylester, deren lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe 2 bis 20 Kohlenstoffatome enthält. Es können jedoch auch N-Hydroxyalkyl(meth)acrylamide oder N-Hydroxyalkyl-fumarsäuremono-oder diamide, wie N-Hydroxyethyl-acrylamid oder N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid eingesetzt werden. Besonders elastische Eigenschaften sind beim Einsatz eines Reaktionsprodukts von Hydroxylalkyl-(meth)acrylat mit ϵ -Caprolacton zu erhalten. Andere hydroxyl-

gruppenhaltige Verbindungen sind Allyalkohol, Monovinylether von Polyolen, besonders Diolen, wie Monovinylether des Ethylenglykols und Butandiools, sowie hydroxylgruppenhaltige Allylether oder -ester wie 2,3-Dihydroxypropyl-monoallylether, Trimethylopropan-monoallylether oder 2,3-Dihydroxypropansäure-allylester. Besonders geeignet sind Hydroxylalkyl(meth)acrylate, z.B. Hydroxyethyl-(meth)acrylat.

Die Hydroxylgruppen können auch dadurch eingebaut werden, daß carboxylgruppenhaltige Copolymerate mit Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, umgesetzt werden.

Unter ethylenisch polyungesättigten Monomeren werden Verbindungen mit mindestens 2 radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen nach der allgemeinen Formel $R-CH=CR'-B(-CR'=CH-R)_m$, $m = 1$ bis 3 , bevorzugt ist $m = 1$, verstanden, wobei außer den weiter oben angegebenen Bedeutungen B das allgemeine, tragende chemische Grundgerüst für die reaktive Doppelbindung ist. Beispiele für B sind der o-, m- oder p-Phenylrest und Reste der Formel $-X-Alkyl-X'$, worin Alkyl bevorzugt 2 bis 18 C-Atome aufweisen, X und X' gleiche oder verschiedene verbindende Gruppen, z.B. $-O-$, $-CONH-$, $-COO-$, $-NHCOO-$ oder $-NH-CO-NH$ sind. B kann z.B. ein Benzolring wie im Divinylbenzol sein, der gegebenenfalls auch substituiert sein kann wie p-Methyldivinylbenzol oder o-Nonyldivinylbenzol.

Andere geeignete polyungesättigte Monomere sind Reaktionsprodukte aus Polyalkoholen, besonders Dialkoholen, mit α, β -ungesättigten Carbonsäuren, wie sie schon definiert sind. Beispiele hierfür sind Ethandiol-diacrylat, Ethylenenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandiol-diacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglykol-dimethacrylat, Triethylenglykol-dimethacrylat, Polyglykol-400-diacrylat, Glycerin-dimethacrylat, Trimethylopropan-triacrylat und/oder Pentaerythrit-diacrylat. Urethan- und amidgruppenhaltige polyfunktionelle Monomere werden hergestellt durch Reaktion von beispielsweise Hexandiisocyanat oder Methacrylsäure- β -isocyanatoethylester mit Hydroxyethyl(meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure. Beispiele für anders aufgebauten geeigneten Verbindungen sind Allylmethacrylat, Diallylphthalat, Butandioldivinylether, Divinylethylenharnstoff, Divinylpropylenglycoharnstoff, Maleinsäurediallylester, Bis-maleinimide, Glyoxabisacrylamid und/oder das Reaktionsprodukt von Epoxidharz mit (Meth)acrylsäure oder Fumarsäurehalbestern. Bevorzugt wird der Einsatz von difunktionellen ungesättigten Monomeren wie Butandiol-diacrylat oder Hexandiol-diacrylat. Bei Verwendung von Glycidyl-methacrylat und Methacrylsäure entsteht das entsprechende Glycerindimethacrylat automatisch bei der Polymerisation. Die Art und Menge an polyungesättigten Monomeren

ist mit den Reaktionsbedingungen (Katalysatoren, Reaktionstemperatur, Lösemittel) sorgfältig abzustimmen, um die gewünschte hohe Viskosität ohne Gelierungen zu erhalten.

Die Auswahl der ungesättigten Monomeren, die keine weiteren reaktiven Gruppen enthalten, erfolgt nach den mechanischen und Verträglichkeitseigenschaften. Es werden Acrylsäure-alkylester, Methacrylsäure-alkylester und/oder Maleinsäure-oder Fumarsäure-dialkylester eingesetzt, wobei die Alkylreste aus 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen und in linearer oder verzweigter aliphatischer Kette und/oder als cycloaliphatischer und/oder (alkyl)-aromatischer Rest angeordnet sind. "Harte" Monomere mit einer hohen Glasübergangstemperatur als Polymeres sind beispielsweise Monomere vom Vinyl-*o*, *m*-oder *p*-Aromaten-Typ wie Styrol, α -substituierte Styrole wie α -Methylstyrol, *p*-, *m*-oder *p*-Alkylstyrole wie Vinyl-toluol oder *p*-*tert*-Butylstyrol, halogenierte Vinylbenzole wie *o*-oder *p*-Chlorstyrol, Methacrylsäureester mit kurzer Kette wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Dihydrodicyclopentadienylmethacrylat, (Meth)acrylamid und/oder (Meth)acrylnitril. "Weiche" Monomere sind dagegen Acrylsäureester mit einer langen Alkoholkette wie *n*-Butylacrylat, Isobutylacrylat, *tert*-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat. Es können auch ungesättigte Ether wie Ethoxyethylmethacrylat oder Tetrahydrofurfuryl-acrylat eingesetzt werden. Monomere vom Vinylester-Typ, vorzugsweise Vinylester können bei Einhaltung geeigneter Reaktionsbedingungen anteilweise auch verwendet werden. Bevorzugte Monomerkombinationen sind beispielsweise Acrylat-und/oder Methacrylat-Monomere, (Meth)acrylsäure, Hydroxy-alkyl(meth)acrylsäureester als mono-olefinisch ungesättigte Verbindungen und Divinylbenzol, Butandiol-diacrylat oder Hexandiol-diacrylat als mehrfach ungesättigte Verbindungen.

Die Copolymerisation erfolgt in bekannter Weise durch Lösungspolymerisation unter Zusatz von radikalischen Initiatoren, sowie gegebenenfalls Molekulargewichtsreglern. Sie erfolgt in einer Flüssigkeit, die für das Monomere ein Lösemittel ist und das gebildete Polymer im Lösungszustand hält. Der Gehalt an Monomeren, bzw. Polymeren beträgt dabei etwa 30 bis 70 Gew.-%. Es wird eine Lösungspolymerisation in organischen Lösemitteln bevorzugt, die mit Wasser verdünnbar sind. Solche Lösemittel sind beispielsweise Ethylenglykol, Ethoxyethanol, Butoxyethanol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Diethylenglykol-dimethylether, Propylen-glykol, Ethoxypropanol, Methoxypropanol, Dipropylenglykol-monomethylether, Dipropylenglykoldimethylether, Diacetonalkohol, Ethanol, Isopropanol, *n*-Butanol, sek.-Butanol, *tert*-Butanol, Aceton,

Methoxypropan, Dioxan, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon oder ihren Gemischen. Zur Verlaufsverbesserung kann auch anteilweise ein nicht-wasserlösliches, hochsiedendes Lösemittel zugesetzt werden wie Hexylenglykol, Phenoxyethanol oder 2.2.4-Trimethylpentandiol-1.3-monoisobutyrat. Im allgemeinen wird das Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch bis zur Reaktionstemperatur erwärmt und dann das Monomerengemisch über mehrere Stunden zulaufen gelassen. Um bei Rückflußtemperatur arbeiten zu können, wird der Initiator auf die Siedetemperatur des Lösemittelgemisches abgestimmt. Er zerfällt dabei üblicherweise mit einer Halbwertzeit von 30 Minuten bis zu 10 Stunden. Der Initiator wird entweder im Monomerengemisch kalt gelöst oder aus Sicherheitsgründen während des Zulaufs getrennt zudosiert. Als Katalysatoren, die in organischen Lösemitteln löslich sind, werden 0.1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0.5 bis 3 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Monomeren-Menge an Peroxiden und/oder Azoverbindungen zugesetzt. Als Peroxide werden beispielsweise verwendet Benzoylperoxid oder *tert*-Butylperoxid, Hydroperoxide wie *tert*-Butylhydroperoxid oder Cumolhydroperoxid, und Perester wie *tert*-Butylperoctoat oder *tert*-Butylperbenzoat. Thermisch zerfallende Azoverbindungen sind beispielsweise 2.2'-Azo-bis-(2-cyanopropan), 1.1'-Azo-bis-cyclohexancarbonitril oder 4.4'-Azo-bis-(4-cyanopentansäure). Durch den Einsatz von Reglern kann das Molekulargewicht in bekannter Weise herabgesetzt werden. Bevorzugt werden hierzu Mercaptane, halogenhaltige Verbindungen und andere radikalübertragende Substanzen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind *n*-oder *tert*-Dodecylmercaptan, Tetrakismercaptoacetyl-pentaerythrit, *tert*-Butyl-*o*-thiokresol, Thiosalicylsäure, Mercaptoessigsäure, Buten-1-ol oder dimeres α -Methylstyrol.

Um das emulgatorfreie Poly(meth)acrylatharz in eine wässrige Lösung bzw. Dispersion überzuführen, werden die Carboxylgruppen neutralisiert und anschließend mit Wasser verdünnt. Als Neutralisationsmittel eignen sich Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Alkyl-oder Alkanolamine, sowie Aminoether oder auch quaternäre Ammoniumhydroxide. Beispiele hierfür sind Diethylamin, Triethylamin, Propylamin, Butylamin, Dimethylaminoethanol, Diisopropanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Dimethylamino-2-methylpropanol-1, Morphin oder Methyl-morpholin. Die Auswahl des Amin-Neutralisationsmittels beeinflusst die Stabilität der wässrigen Dispersion und muß dementsprechend geprüft werden. Aufgrund ihrer leichten Flüchtigkeit werden Ammoniak, Triethylamin, Dimethylaminoethanol und N-Methyl-Morpholin bevorzugt. Die obere Grenze der zugesetzten Aminmenge ergibt sich aus dem 100%igen Neutralisa-

tionsgrad der vorhandenen Carboxylgruppen. Die untere Grenze ist durch die Stabilität der hergestellten Dispersion bedingt. Der pH-Wert des neutralisierten Überzugsmittels soll etwa 6.5 bis 8.5 betragen. Liegt der pH-Wert zu niedrig, so treten Dispersionsschwierigkeiten auf - das Harz fällt aus. Niedrig siedende Lösemittel können gegebenenfalls nach Neutralisation und Verdünnen mit Wasser durch Destillation unter Normaldruck oder im Vakuum entfernt werden.

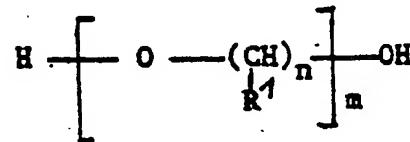
Als Komponente B) wird eine Polyurethandispersion verwendet. Diese ist bevorzugt anionisch und hat bevorzugt, bezogen auf ihren Festkörper, eine Säurezahl von 5 bis 50, besonders bevorzugt 10 bis 30. Die Herstellung dieser Dispersion erfolgt üblicherweise durch Kettenverlängerung eines Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen, nach Neutralisation seiner Säuregruppen durch Emulgieren in Wasser mit Polyaminen und/oder Hydrazin. Hierbei werden entweder alle Isocyanatgruppen mit Diaminen umgesetzt oder es bleiben bei Verwendung von höheren Polyaminen oder entsprechenden Gemischen Aminstickstoffatome mit reaktionsfähigem Wasserstoff übrig. Es werden bevorzugt harnstoffgruppenhaltige Polyurethandispersion hergestellt. Mit Hilfe dieses Verfahrens entstehen Produkte mit verbesserten Dispergierbarkeit, d.h. die entstehenden Polyurethane sind in Wasser mit verhältnismäßig wenig sauren Salzgruppen dispergierbar und bilden eine aus feinen Teilchen bestehende organische Phase.

Die Herstellung des Isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren kann durch Reaktion von Polyalkoholen mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 500 mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Temperaturen bis zu 150°C, bevorzugt 50 bis 130°C in organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten reagieren können erfolgen. Das Äquivalenzverhältnis von NCO zu OH-Gruppen liegt zwischen 1.5 und 1.0 zu 1.0, bevorzugt zwischen 1.4 und 1.2 zu 1. Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedrigmolekular und/oder hochmolekular sein, aber auch reaktionsträge anionische Gruppen enthalten.

Niedrigmolekulare Polyole ergeben ein härteres Polyurethan als höhermolekulare Polyole. Niedrigmolekulare Polyole haben ein Molekulargewicht von 60 bis zu etwa 400, und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Es werden dabei Mengen bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2 bis 20 Gew.-% eingesetzt. Vorteilhaft sind die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pe-

ntaerythrit, 1,2-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen.

Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines höhermolekularen, linearen Polyols mit einer bevorzugten Hydroxylzahl von 30 bis 150 zugesezt werden. Bis zu 97 Gew.-% des gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyester- und/oder Polyethern mit einer Molmasse M_n von 400 bis 5000 bestehen. Als hochmolekulare Polyole sind geeignet aliphatische Polyetherdiol der allgemeinen Formel



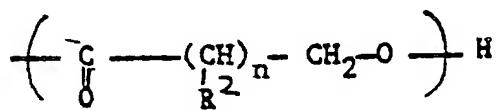
in der R^1 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest ist, wobei $n = 2$ bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und $m = 2$ bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Beispiele sind lineare oder verzweigte Polyetherdiol wie Poly-(oxyethylen)glykole, Poly-(oxypropylen)glykole und/oder Poly-(oxybutylen)glykole. Die ausgewählten Polyetherdiol sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiol sind Poly-(oxypropylen)glykole im Molmassenbereich M_n von 400 bis 3000.

Polyesterdiol werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihre Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyester polyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäure mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diol können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diol sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diol bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und andere Diol wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, zugesezt werden. Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 30,

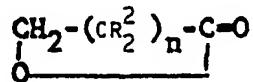
bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebzinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder Dimersisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen beispielsweise Trimellitsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend sein.

Erfindungsgemäß werden auch Polyesterdiol eingesetzt, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel



aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^2 Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest.

Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden



in der n und R^2 die bereits angegebene Bedeutung haben.

Für die Herstellung der Polyesterdiol wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten wie Ethyleniamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.

Als höhermolekulare Diol eignen sich auch Polylactamdiol, die durch Reaktion von beispielsweise ϵ -Caprolactam mit niedermolekularem Diol hergestellt werden.

Als typisch multifunktionelle Isocyanate eignen sich aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomerengemische von organischen Diisocyanaten. Als aromatische Diisocyanate eignen sich Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat.

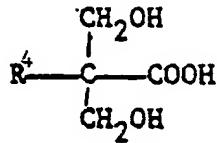
Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, sowie die Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate wie Cyclohexylen-diisocyanat, Methylcyclohexylen-diisocyanat, und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel



worin x eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R^3 , das gleich oder verschieden sein kann, Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen darstellt. Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt sie wird nicht durch Gelbildung beeinträchtigt. Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden

Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

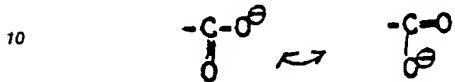
Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So wird in die Komponente B) eine so große Säurezahl eingebaut, daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu emulgieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure-oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den Hydroxylgruppen des Moleküls reagieren. Es werden dazu beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am α -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für solche Verbindungen sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoësäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Dihydroxyalkansäuren sind die α,α -Dimethyloalkansäuren, die durch die Strukturformel



gekennzeichnet sind, worin R^4 = Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylopropiionsäure, 2,2-Dimethylobuttersäure und 2,2-Dimethylopentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylopropiionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure. Das Carboxylgruppen enthaltende Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen.

Diese Dihydroxyalkansäure wird vor der Umsetzung mit Isocyanaten mindestens anteilweise mit einem tertiären Amin neutralisiert, um ein Reaktion mit den Isocyanaten zu vermeiden.

Die durch die Carboxylgruppen-Neutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen



10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

125

130

135

140

145

150

155

160

165

170

175

180

185

190

195

200

205

210

215

220

225

230

235

240

245

250

255

260

265

270

275

280

285

290

295

300

305

310

315

320

325

330

335

340

345

350

355

360

365

370

375

380

385

390

395

400

405

410

415

420

425

430

435

440

445

450

455

460

465

470

475

480

485

490

495

500

505

510

515

520

525

530

535

540

545

550

555

560

565

570

575

580

585

590

595

600

605

610

615

620

625

630

635

640

645

650

655

660

665

670

675

680

685

690

695

700

705

710

715

720

725

730

735

740

745

750

755

760

765

770

775

780

785

790

795

800

805

810

815

820

825

830

835

840

845

850

855

860

865

870

875

880

885

890

895

900

905

910

915

920

925

930

935

940

945

950

955

960

965

970

975

980

985

990

995

1000

1005

1010

1015

1020

1025

1030

1035

1040

1045

1050

1055

1060

1065

1070

1075

1080

1085

1090

1095

1100

1105

1110

1115

1120

1125

1130

1135

1140

1145

1150

1155

1160

1165

1170

1175

1180

1185

1190

1195

1200

1205

1210

1215

1220

1225

1230

1235

1240

1245

1250

1255

1260

1265

1270

1275

1280

1285

1290

1295

1300

1305

1310

1315

1320

1325

1330

1335

1340

1345

1350

1355

1360

1365

1370

1375

1380

1385

1390

1395

1400

1405

1410

1415

1420

1425

1430

1435

1440

1445

1450

1455

1460

1465

1470

1475

1480

1485

1490

1495

1500

1505

1510

1515

1520

1525

1530

1535

1540

1545

1550

1555

1560

1565

1570

1575

1580

1585

1590

1595

1600

1605

1610

1615

1620

1625

1630

1635

1640

1645

1650

1655

1660

1665

1670

1675

1680

1685

1690

1695

1700

1705

1710

1715

1720

1725

1730

1735

1740

1745

1750

1755

1760

1765

1770

1775

1780

1785

1790

1795

1800

1805

1810

1815

1820

1825

1830

1835

1840

1845

1850

1855

1860

1865

1870

1875

1880

1885

1890

1895

1900

1905

1910

1915

1920

1925

1930

1935

1940

1945

1950

1955

1960

1965

1970

1975

1980

1985

1990

1995

2000

2005

2010

2015

2020

2025

2030

2035

2040

2045

2050

2055

2060

2065

2070

2075

2080

2085

2090

2095

2100

2105

2110

2115

2120

2125

2130

2135

2140

2145

2150

2155

2160

2165

2170

2175

2180

2185

2190

2195

2200

2205

2210

2215

2220

2225

2230

2235

2240

2245

2250

2255

2260

2265

2270

2275

2280

2285

2290

2295

2300

2305

2310

2315

2320

2325

2330

2335

2340

2345

2350

2355

2360

2365

2370

2375

2380

2385

2390

2395

2400

2405

2410

2415

2420

2425

2430

2435

2440

2445

2450

2455

2460

2465

2470

2475

2480

2485

2490

2495

2500

2505

2510

2515

2520

2525

2530

2535

2540

2545

2550

2555

2560

2565

2570

2575

2580

2585

2590

2595

2600

2605

2610

2615

2620

2625

2630

2635

2640

2645

2650

2655

2660

2665

2670

2675

2680

2685

2690

2695

2700

2705

2710

2715

2720

2725

2730

2735

2740

2745

2750

2755

2760

2765

2770

2775

2780

2785

2790

2795

2800

2805

2810

2815

2820

2825

2830

2835

2840

2845

2850

2855

2860

2865

2870

2875

2880

2885

2890

2895

2900

2905

2910

2915

2920

2925

2930

2935

2940

2945

2950

2955

2960

2965

2970

2975

2980

2985

2990

2995

3000

3005

3010

3015

3020

3025

3030

3035

3040

3045

3050

3055

3060

3065

3070

3075

3080

3085

3090

3095

3100

3105

3110

3115

3120

3125

3130

3135

3140

3145

3150

3155

3160

3165

3170

3175

3180

3185

3190

3195

3200

3205

3210

3215

3220

3225

3230

3235

3240

3245

3250

3255

3260

3265

3270

3275

3280

3285

3290

3295

3300

3305

3310

3315

3320

3325

3330

3335

3340

3345

3350

3355

3360

3365

3370

3375

3380

3385

3390

3395

3400

3405

3410

3415

3420

3425

3430

3435

3440

3445

3450

3455

3460

3465

3470

3475

3480

3485

3490

3495

3500

3505

3510

3515

3520

3525

3530

3535

3540

3545

3550

3555

3560

3565

3570

3575

3580

3585

3590

3595

3600

3605

3610

3615

3620

3625

3630

3635

3640

3645

3650

3655

3660

3665

3670

3675

3680

3685

3690

3695

3700

3705

3710

3715

3720

3725

3730

3735

3740

3745

3750

3755

3760

3765

3770

3775

3780

3785

3790

3795

3800

3805

3810

3815

3820

3825

3830

3835

3840

3845

3850

3855

3860

3865

3870

3875

3880

3885

3890

3895

3900

3905

3910

3915

3920

3925

3930

3935

3940

3945

3950

3955

3960

3965

3970

3975

3980

3985

3990

3995

4000

4005

4010

4015

4020

4025

4030

4035

4040

4045

4050

4055

4060

4065

4070

4075

4080

4085

4090

4095

4100

4105

4110

4115

4120

4125

4130

4135

4140

4145

4150

4155

4160

4165

4170

4175

4180

4185

4190

4195

4200

4205

4210

4215

4220

4225

4230

4235

4240

4245

4250

4255

4260

4265

4270

4275

4280

4285

4290

4295

4300

4305

4310

4315

4320

4325

4330

4335

4340

4345

4350

4355

4360

4365

4370

4375

4380

4385

4390

4395

4400

4405

4410

4415

4420

4425

4430

4435

4440

4445

4450

4455

4460

4465

4470

4475

4480

4485

4490

4495

4500

4505

4510

4515

4520

4525

4530

4535

4540

4545

4550

4555

4560

4565

4570

4575

4580

4585

4590

4595

4600

4605

4610

4615

4620

4625

4630

4635

4640

4645

4650

4655

4660

4665

4670

4675

4680

4685

4690

4695

4700

4705

4710

4715

4720

4725

4730

4735

4740

4745

4750

4755

4760

4765

4770

4775

4780

4785

4790

4795

4800

4805

4810

4815

4820

4825

4830

4835

4840

4845

4850

4855

4860

4865

4870

4875

4880

4885

4890

4895

4900

4905

4910

4915

4920

4925

4930

4935

4940

4945

4950

4955

4960

4965

4970

4975

4980

4985

4990

4995

5000

5005

5010

5015

5020

5025

5030

5035

5040

5045

5050

5055

5060

5065

5070

5075

5080

5085

5090

5095

5100

5105

5110

5115

5120

5125

5130

5135

5140

5145

5150

5155

5160

5165

5170

5175

5180

5185

5190

5195

5200

5205

5210

5215

5220

5225

5230

5235

5240

5245

5250

5255

5260

5265

5270

5275

5280

5285

5290

5295

5300

5305

5310

5315

5320

5325

5330

5335

5340

5345

5350

5355

5360

5365

5370

5375

5380

5385

5390

5395

5400

5405

5410

5415

5420

5425

5430

5435

5440

5445

5450

5455

5460

5465

5470

5475

5480

5485

5490

5495

5500

5505

5510

5515

5520

5525

5530

5535

5540

5545

5550

5555

5560

5565

5570

5575

5580

5585

5590

5595

5600

5605

5610

5615

5620

5625

5630

5635

5640

5645

5650

5655

5660

5665

5670

5675

5680

5685

5690

Präpolymer-Lösung mit geeigneter Viskosität ausrichten. Meistens genügen 0,01 bis 15 Gew.-% Lösemittel, vorzugsweise 0,02 bis 8 Gew.-% Lösemittel bezogen auf den Festkörper. Sieden die gegebenenfalls nicht wasserlöslichen Lösemittel niedriger als das Wasser, so können sie nach der Herstellung der harnstoffhaltigen Polyurethan-Dispersion durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung schonend abdestilliert werden. Höhersiedende Lösemittel sollten weitgehend wasserlöslich sein und verbleiben in der wäßrigen Polyurethan-Dispersion, um das Zusammenfließen der Polymer-Teilchen während der Filmbildung zu erleichtern. Besonders bevorzugt wird als Lösemittel N-Methylpyrrolidon, gegebenenfalls im Gemisch mit Ketonen, wie Methyl-ethyl-keton.

Die anionischen Gruppen des NCO-Präpolymeren werden mit einem tertiären Amin mindestens teilweise neutralisiert. Die dadurch geschaffene Zunahme der Dispergierbarkeit in Wasser reicht für eine unendliche Verdünnbarkeit aus. Sie reicht auch aus, um das neutralisierte harnstoffgruppenhaltige Polyurethan beständig zu dispergieren. Geeignete tertiäre Amine sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylmorpholin. Das NCO-Präpolymer wird nach der Neutralisation mit Wasser verdünnt und ergibt dann eine feinteilige Dispersion. Kurz danach werden die noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Di- und/oder Polyaminen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen als Kettenverlängerer umgesetzt. Diese Reaktion führt zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung der Molmasse. Die Konkurrenzreaktion zwischen Amin und Wasser mit dem Isocyanat muß, um optimale Eigenschaften zu erhalten, gut abgestimmt (Zeit, Temperatur, Konzentration) und für eine reproduzierbare Produktion gut überwacht werden. Als Kettenverlängerer werden wasserlösliche Verbindungen bevorzugt, weil sie die Dispergierbarkeit des polymeren Endproduktes in Wasser erhöhen. Bevorzugt werden organische Diamine, weil sie in der Regel die höchste Molmasse aufbauen, ohne das Harz zu gelieren. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß das Verhältnis der Aminogruppen zu den Isocyanatgruppen zweckentsprechend gewählt wird. Die Menge des Kettenverlängerers wird von seiner Funktionalität, vom NCO-Gehalt des Präpolymeren und von der Dauer der Reaktion bestimmt. Das Verhältnis der reaktiven Aminogruppen im Kettenverlängerer zu den NCO-Gruppen im Präpolymeren sollte in der Regel geringer als 1:1 und vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 0,75:1 liegen. Die Anwesenheit von überschüssigem aktiven Wasserstoff, insbesondere in Form von primären Aminogruppen, kann zu Polymeren mit unerwünscht niedriger Molmasse führen.

5 Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiel sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nennen Ethylen diamin, Propylen diamin, 1,4-Butylen diamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Menthendiamin, Iso-phorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethyl ethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Alkyl- oder Cycloalkylamine wie Propylen diamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

10 Die Kettenverlängerung kann wenigstens teilweise mit einem Polyamin erfolgen, das mindestens drei Aminogruppen mit einem reaktionsfähigen Wasserstoff aufweist. Dieser Polyamin-Typ kann in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß nach der Verlängerung des Polymeren nicht umgesetzte Aminstickstoffatome mit 1 oder 2 reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vorliegen. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetraamin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Bevorzugte Polyamine sind Alkyl- oder Cycloalkyltriamine wie Diethylentriamin. Um ein Gelieren bei der Kettenverlängerung zu verhindern, können bei sehr hohem NCO-Gehalt auch kleine Anteile von Monaminen wie Ethylhexylamin zugesetzt werden.

15 20 25 30 35 40 45 50 55 Als Kettenverlängerer können auch Diamine verwendet werden, deren primäre Aminogruppe als Ketimin geschützt ist und die erst bei Anwesenheit von Wasser durch Abspaltung des Ketons reaktiv sind. Die vorstehend definierten Komponenten A) und B) bilden die Bindemittel auf wäßriger Basis der erfindungsgemäßen Überzugsmittel. Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel können durch Vermischen der Komponenten A) und B) erhalten werden. Die Komponente A) kann vor oder nach dem Vermischen neutralisiert werden. Das Neutralisieren ergibt eine ausreichende Wasserverdünnbarkeit. Zur Neutralisation können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, N-Alkylmorpholine, eingesetzt werden. Die Verdünnung mit Wasser, um die gewünschte Viskosität zu erzielen, erfolgt je nach den zugesetzten Komponenten vor und/oder nach dem Vermischen der Komponenten A) und B).

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Überzugsmittel werden bevorzugt farbig pigmentiert. Als Farbmittel können z.B. solche eingesetzt werden, wie sie in der deutschen Norm DIN 55944,

Blatt 1-4 vom November 1973, beschrieben sind. Es sind auch handelsübliche Pigmentpräparationen geeignet. Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel sind besonders geeignet zur Einarbeitung von Effektpigmenten, wie z.B. Metallpigmenten (z.B. Alu-bronzen) und/oder Perlglanzpigmenten und/oder Interferenzpigmenten, woraus hervorragende Effektlacke resultieren. Die Effektpigmente, wie die Metallpigmente bzw. Perlglanzpigmente können z.B. durch einfaches Vermischen in die wässrigen Bindemittel eingearbeitet werden, gegebenenfalls durch anteilige Mitverwendung von Lösemitteln, Wasser, Dispergierhilfsmitteln und Verdickungsmitteln. Eine Vermahlung ist nicht nötig. Sollen farbige Metalleffekte oder Unifarbtöne erhalten werden, so ist ein vorheriges sorgfältiges Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente mit Anreibebarz, z.B. auf Perlmühlen notwendig. Verwendbare Anreibebarze sind z.B. wasserlösliche Polyesterharze, Amin-Formaldehyd-Kondensationsharze, wie Melaminharze und/oder Acrylatharze. Die Menge an zugesetztem Pastenharz sollte so klein wie möglich sein, jedoch können bei schlecht benetzbaren Pigmenten bis zu 20 Gew.-% des Bindemittels ersetzt werden. Ein günstiges Anreibebarz ist auch ein Mischpolymeres, das erhältlich ist durch Umsetzung von

A) 80 bis 95 Gew.-% eines Copolymerisats aus

a) 0,5 bis 40 Gew.-% $N[N,N-DI-C_{1-4}alkylamino-C_{1-4}alkyl](meth)acrylamide$ und/oder einem Gemisch von $N,N-DI-C_{1-4}alkylamino-C_{1-4}alkyl(meth)acrylaten$ und N -substituierte (Meth)acrylamiden und/oder (Meth)acrylamid, wobei das Verhältnis der Amino(meth)acrylate zu den Amido(meth)acrylaten 1:2 bis 2:1 sein soll,

b) 10 bis 40 Gew.-% Hydroxi- C_{2-8} -alkyl-(meth)acrylate,

c) 20 bis 89,5 Gew.-% copolymerisierbare α,β -olefinisch ungesättigte Verbindungen und

B) 5 bis 20 Gew.-% eines unverkappten und gegebenenfalls auch verkappten Isocyanatgruppen aufweisenden Polyisocyanats, das Bluret-, Urethan- oder Isocyanurat-Gruppen aufweist.

Seine Herstellung wird in der Patentanmeldung der gleichen AnmelderIn mit der Bezeichnung "Pigmentdispersion und deren Verwendung" (DE-OS 36 28 123.9) mit dem gleichen Anmeldetage wie die vorliegende Anmeldung beschrieben.

Besonders geeignet und bevorzugt als Anreibebarz für Pigmente ist auch das Harz, wie es in der erfindungsgemäßen Komponente A) beschrieben wird. Falls das Harz der Komponente A) als Anreibebarz verwendet wird, können hierzu Teile der Komponente A) verwendet werden; es ist jedoch auch möglich, zusätzliche Mengen der Komponente A) als Anreibebarz einzusetzen. Die Verwendung der Komponente A) als Anreibebarz

erfolgt bevorzugt nach Anneutralisieren und Anverdünnen mit Wasser. Es ist von besonderer Bedeutung, da hierdurch auf die Verwendung eines meist niedrigmolekularen Fremdbindmittels verzichtet werden kann, das möglicherweise die Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln erhaltenen Lackfilme verfälschen könnte.

Weiterhin können den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln übliche rheologische anorganische oder organische Additive zugesetzt werden. So wirken als Verdicker beispielsweise wasserlösliche Celluloseether wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose, wie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Polyurethane oder Polyacrylate. Besonders bevorzugt werden carboxylgruppenhaltige Polyacrylat-Copolymere mit einer Säurezahl von 60 bis 780, bevorzugt 200 bis 500, die auch zur Benetzung der Metalleffektpigmente verwendet werden können. Lösemittel und Neutralisationsmittel, wie sie beispielsweise für die Poly(meth)acrylatharze vorstehend beschrieben werden, können zur Korrektur der rheologischen Eigenschaften sowie der pH-Werte und zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel enthalten einen möglichst niedrigen Anteil an organischen Lösemitteln. Ihr Anteil liegt beispielsweise unter 15 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel weisen im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 10 bis 50 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck des Überzugsmittels. Für Metalllacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 10 bis 25 Gew.-%. Für unifarbe Lacksie liegt erhöht, beispielsweise bei 15 bis 50 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Überzugsmittel können bereits bei niedrigen Temperaturen physikalisch getrocknet werden, gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren. Es können jedoch auch übliche Vernetzungsmittel zugesetzt werden, wie beispielsweise Formaldehydkondensationsprodukte, z.B. Melaminharze und/oder blockierte Isocyanate. Die Härtung kann auch nach Beschichten mit einem üblichen Klarlack erfolgen, wobei vorgetrocknet oder bevorzugt naß in naß gearbeitet werden kann. Bei Verwendung von Zweikomponenten-Klarlacken (z.B. Acryl-Isocyanat und/oder Polyester-Isocyanat) werden bereits bei geringen Härtungstemperaturen besonders günstige Eigenschaften hinsichtlich Wasserfestig-

Herstellungsbeispiel 2

Wässrige Polyurethan-Dispersion B

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Heizung und Rückflußkühler werden 250 g eines linearen Polyesters (aufgebaut aus Adipinsäure, Isophthalsäure, Hexandiol; OH-Zahl 77, Säurezahl 10) mit 80 g Methylmethylenketon und 53,3 g N-Methylpyrrolidon auf 70°C erwärmt und bei dieser Temperatur 74 g hydriertes Bisphenol A sowie 28,3 g Dimethylolpropionsäure zugesetzt. Der Ansatz wird auf 120°C erwärmt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden bei 70°C 146,7 g Hexamethylenendiisocyanat zugesetzt. Nach einer exothermen Phase (Temperatur <90°C) wird der Ansatz so lange bei 75°C gehalten, bis die Restisocyanatzahlwerte kleiner als 1,8 sind. Die warme Harzmischung wird in 891 g entionisiertes Wasser und 23,5 g Triethylamin unter starkem Rühren dispersiert. 5 min nach Ende der Harzzugabe werden 10,5 g Propylen diamin-1,3 in 75 g entionisiertes Wasser zugesetzt und der Ansatz noch 1 Stunde gerührt.

Es resultierte eine durchscheinende wässrige Dispersion mit folgenden Kenndaten:

Feststoffgehalt : 30 %

Viskosität (20°C): 109 mPa·s

pH-Wert : 9,8

Säurezahl : 27 (mg KOH pro g Festharz)

BEISPIEL 1

Herstellung eines Metallic-Basislackes

1000 g des in Herstellungsbeispiel 1 benannten Polyacrylatharzes A1 werden unter Rühren mit Ammoniak und Wasser in solchen Mengen versehen, daß ein Festkörper von 20% und ein pH-Wert von 7,3 resultiert. Diese Lösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen und, wenn notwendig, mit Ammoniak auf pH 7,3 nachgestellt.

Parallel hierzu werden 40 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze mit 65% Aluminiumbestandteil mit einem Gemisch aus 10 g Wasser und 14 Butoxyethanol angeteigt.

Zu 64 g der vorstehend beschriebenen Bronzeanteilung läßt man unter Rühren (ca 800 U/min) ein Gemisch aus 434 g der vorstehend beschriebenen Polyacrylatharz-Lösung, 137 g vollentsalztes Wasser und 4 g Ammoniak über 15 min verteilt gleichmäßig zufließen. Anschließend wird weitere 15 min gerührt.

Anschließend wird 124 g einer im Handel erhältlichen Polyurethandispersion mit 30% Festkörper und danach 237 g einer 3,4%igen handelsüblichen Verdickerlösung auf Basis einer Polyacrylatdispersion unter Rühren zugegeben und mit Ammoniak auf einen pH-Wert zwischen 7,3 und 7,5 eingestellt.

5

BEISPIEL 2

Lackaufbau in Metallic

10

Auf ein zinkphosphatisiertes Karosserieblech, das mit einem Elektrotauchgrund und einem Füller lackiert wurde, werden mit einer Fließbecherpistole soviel des nach Beispiel 1 beschriebenen Metallic-Basislackes aufgebracht, daß nach dem Trocknen von 5 min bei 20°C und zusätzlich 5 min bei 80°C eine Trockenfilmstärke von etwa 15 µm verbleibt. Danach wird mit einem handelsüblichen Klarlack (z.B. Zweikomponentenlack, High-solid) überlackiert und 30 min bei 130°C eingebrannt. Die Trockenfilmstärke des Klarlackes beträgt ca. 40 µm. Die so erhaltene Lackoberfläche weist einen feinen gleichmäßigen hellen Metalleffekt auf. Der Lackfilm wird bis zum Füller mit einem feinen Messer mit dem sogenannten Leiterschnitt versehen und achtmal nach der sogenannten Klebebandabrißmethode getestet. Es wird kein Haftungsverlust vermerkt. Eine weitere, wie oben beschrieben, hergestellte Testplatte wird 120 Stunden in 40°C warmem Wasser gelagert. Nach einer Rekonditionierungsphase von 1 Stunde ist der Lackfilm frei von Blasen, ohne Kräuselung und ohne Vermattung.

15

20

25

30

35

BEISPIEL 3

Herstellung einer Tönpaste

40

Das in Herstellungsbeispiel 1 beschriebene Polyacrylatharz A2 wird mit Ammoniak und Wasser in solchem Maße versetzt, daß ein Festkörpergehalt von 38% und ein pH-Wert von 8,0 resultieren. 465 g dieser Harzlösung werden mit 155 g eines organischen Küpenfarbstoffs (Scharlach GO, transparent, der Firma Hoechst) und 380 g vollentsalztem Wasser 15 min im Dissolver bei 21 m/sec vordispersiert und anschließend 90 min auf einer Perlmühle bei Temperaturen um 60°C vermahlen. Diese Farbpaste weist eine hohe Transparenz auf und eignet sich hervorragend zum Tönen von wasserverdünnbaren Metallic-Basislacken.

45

50

55

60

65

BEISPIEL 4

Herstellung eines weißen Grundlackes

745 g des in Herstellungsbeispiel 1 beschriebenen Polyacrylathrazes A1 werden mit Ammoniak und Wasser in solchen Mengen versetzt, daß ein Festkörper von 37,2 Gew.-% und ein pH-Wert von 8,0 resultieren.

In 400 g dieser Polyacrylatharzlösung werden unter dem Dissolver 80 g Wasser, 20 g einer 50%igen Lösung eines symmetrischen Acetylenglykols in Butylglykol und 300 g Titandioxid eingearbeitet und 10 min bei 21 m/sec dispergiert. Nach dem Ruhem über Nacht wird diese Mischung 20 min bei Temperaturen um 40°C auf einer Perlühle dispergiert und auf 800 g Mahlgut bezogen mit weiteren 150 g der vorbeschriebenen 37,2%igen Polyacrylatharzlösung und 50 g Wasser versetzt. Des weiteren werden unter Rühren 400 g der im Herstellungsbeispiel 2 beschriebenen Polyurethandispersion B zugegeben und anschließend mit vollentsalztem Wasser auf eine Viskosität von 21 DIN-4-sec eingestellt.

Dieser weiße Basecoat wird mittels Fließbecherpistole auf ein mit einem Füller versenes zinkphosphatisiertes Normblech mit einer Trockenfilmstärke von etwa 30 µm aufgebracht und 5 min bei Raumtemperatur und 5 min bei 80°C getrocknet. Anschließend wird mit einem lösungsmittelhaltigen Zweikomponenten-Klarlack (High-solid) überlackiert und 30 min bei 130°C eingearbeitet. Es resultiert ein rein weißer hochglänzender Lackfilm.

BEISPIEL 5

Herstellung eines Metallic-Basislackes

Die in Herstellungsbeispiel 2 benannte Polyurethandispersion B wird mit vollentsalztem Wasser auf einen Festkörper von 20% verdünnt. 450 g dieser 20%igen Dispersion werden mit 420 g der in Herstellungsbeispiel 1 benannten Polyacrylatharzlösung A1 unter Zugabe von 170 g vollentsalztem Wasser mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 7,9 gestellt und mit weiteren 417 g vollentsalztem Wasser verdünnt.

40 g einer handelsüblichen Aluminiumbronze mit 65% Aluminiumbestandteil werden mit einem Gemisch aus 10 g vollentsalztem Wasser und 14 g Butoxyethanol angepastes.

Zu 64 g dieser Bronzepaste läßt man unter Rühren 620 g der vorstehenden Bindemittelmischiung über 15 min verteilt gleichmäßig zufließen. Anschließend röhrt man noch weitere 15 min bei etwa 800 U/min. Dann läßt man unter Rühren ein

Gemisch aus 289 g vollentsalztem Wasser und 27 g ein s handelsüblichen Verdickers mit 30% Festkörper auf Basis einer Polyacrylatdispersion einfließen und röhrt weitere 15 min. Dabei wird gegebenenfalls mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 7,3 bis 7,6 nachgestellt und mit vollentsalztem Wasser auf eine Spritzviskosität von etwa 25 DIN-4-sec eingestellt. Dieser Metallic-Grundlack wird mit einer Fließbecherpistole auf eine Radkappe aus Polyamid so verspritzt, daß eine Trockenfilmstärke von etwa 15 µm resultiert. Nach Ablüften (etwa 5 min bei Raumtemperatur) und 5 min Trocknen bei 80°C wird nach Abkühlen mit einem konventionellen lösungsmittelhaltigen Klarlack (Zweikomponenten-High-solid) in einer Schichtstärke von etwa 40 µm Trockenfilm überlackiert und 45 min bei 80°C getrocknet. Es resultiert ein hochglänzender Metalliceffektüberzug.

20 Ansprüche

1. Wäßriges Überzugsmittel, enthaltend ein filmbildendes Material auf der Basis wasserverdünntbarer Bindemittel, die ein Gemisch aus

A) 90 bis 40 Gew.-% hydroxylgruppenhaltigen Polymerisatharz mit
a) einer zahlenmittleren Molmasse von 10 000 bis 500 000,
b) einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +150°C,
c) einer Säurezahl von 0 bis 80 (mgKOH pro g Festharz),
d) einer Hydroxylzahl von 60 bis 250 (mgKOH pro g Festharz) und
e) einer Viskosität von 5 bis 100 Pa·s (gemessen an einer 50% Lösung in Butoxyethanol bei 25°C) und

B) 10 bis 60 Gew.-% Polyurethandispersion enthalten, wobei sich die Mengenanteile von A) und B) auf deren Festkörperanteil beziehen und ihre Summe stets 100% beträgt, sowie Pigmente und gegebenenfalls übliche Lösemittel, Hilfs- und Zusatzstoffe.

2. Wäßriges Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) erhältlich ist durch radikalische Polymerisation von

a) 0 bis 12 Gew.-% α,β -ungesättigten Carbonsäuren,
b) 10 bis 85 Gew.-% einpolymerisierbaren hydroxylgruppenhaltigen Monomeren,
c) 0,1 bis 7 Gew.-% polyungesättigten Monomeren,
d) 16 bis 90 Gew.-% monoungestättigten Monomeren, die außer einer Doppelbindung keine weiteren reaktiven Gruppen enthalten.

3. Verfahren zur Herstellung eines metallischen und/oder nicht-metallischen Effektpigmente enthaltenden Überzugsmittels nach einem der vorliegenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A) und B) in den im Anspruch 1 angegebenen Mengenanteil n mit den metallischen und/oder nicht-metallischen Effektpigmenten und gegebenenfalls einem oder mehreren farbgebenden Pigmenten vermischt, wobei die farbgebenden Pigmente in einem Teil der Komponente A) oder einem anderen Anreibharz angerieben sind.

5

10

4. Verfahren zur Herstellung eines farbpigmenthaltigen Überzugsmittels nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der Komponente A) oder ein anderes Anreibharz mit einem farbgebenden Pigment anreibt und in beliebiger Reihenfolge mit der Komponente A) bzw. dem Rest der Komponente A) und der Komponente B) oder einem Gemisch daraus, sowie gegebenenfalls einem oder mehreren metallischen oder nicht-metallischen Effektpigmenten vermischt, wobei die Mengenanteile der Komponente A) und B) gemäß Anspruch 1 eingehalten werden.

15

20

25

5. Verwendung der wäßrigen Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung eines Überzugs auf einem Substrat durch Auftrag auf die Oberfläche des Substrats, gegebenenfalls Überschichten mit einem in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln gelösten Klarlack und Erwärmen auf Temperaturen von 60 bis 150°C.

30

35

40

45

50

55

14